

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-089505

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.Cl.

C01B 3/48

C01B 3/32

C01B 3/38

H01M 8/06

(21)Application number : 2001-274825

(71)Applicant : AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.2001

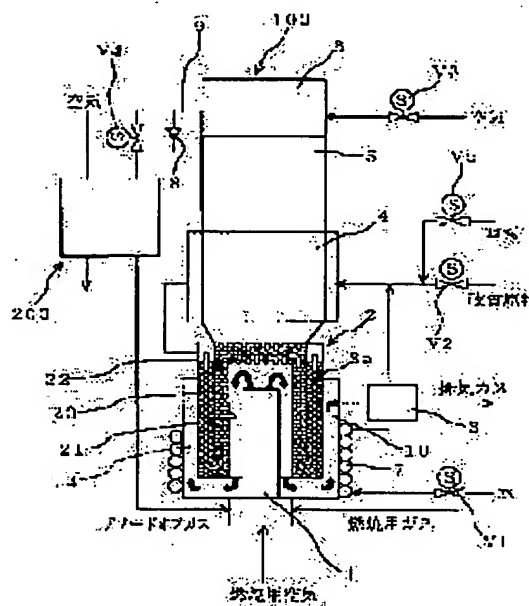
(72)Inventor : ISHIKAWA TAKASHI

(54) REFORMING APPARATUS AND FUEL CELL SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the oxidative deterioration of a CO shifting catalyst even when the operation of a reforming apparatus is stopped urgently due to an unexpected accident such as a power cut.

SOLUTION: The reforming apparatus 100 is provided with a reforming part 2 and a CO shifting part 5 so that the oxygen in the outdoor air intruding into the part 5 can be removed by the hydrogen staying inside the apparatus 100. The fuel cell system is provided with a fuel cell 200 for generating electricity by using the gas reformed by the apparatus 100 as fuel gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-89505

(P 2 0 0 3 - 8 9 5 0 5 A)

(43) 公開日 平成15年3月28日(2003.3.28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テロト* (参考)
C 0 1 B	3/48	C 0 1 B	3/48
	3/32		3/32
	3/38		3/38
H 0 1 M	8/06	H 0 1 M	8/06
			A
			G

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-274825 (P2001-274825)

(22) 出願日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72) 発明者 石川 貴史

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン
精機株式会社内

Fターム (参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EB31 EB32

EB42 EB47

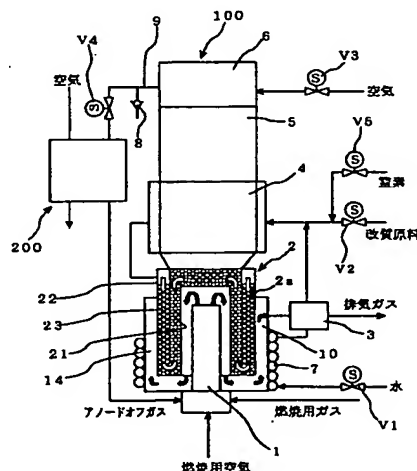
5H027 AA02 BA01 BA16 BA17

(54) 【発明の名称】 改質装置および燃料電池システム

(57) 【要約】

【課題】 停電等の不測の事態において改質装置が緊急停止した場合でもCOシフト触媒の酸化劣化を防止する。

【解決手段】 改質部2とCOシフト部5が設けられた改質装置100において、前記COシフト部5に侵入しようとする外気中の酸素を改質装置100内部に残留する水素により除去することを特徴とする改質装置およびこの改質装置100と、改質装置100によって改質された改質ガスを燃料ガスとして発電する燃料電池200が設けられていることを特徴とする燃料電池システム。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質原料から水素を生成する改質部と、水蒸気と前記改質部で生成されるガス中の一酸化炭素から水素と二酸化炭素を生成するCOシフト部が設けられた改質装置において、前記COシフト部に侵入しようとする外気中の酸素を前記改質装置内部に残留する水素により除去することを特徴とする改質装置。

【請求項2】 前記COシフト部から排出されるガス中のCOを選択的に酸化するCO選択酸化部が設けられ、外気から前記CO選択酸化部の方向のみ通過可能な一方向弁が前記CO選択酸化部に設けられていることを特徴とする請求項1記載の改質装置。

【請求項3】 前記改質部に、外気から前記改質部の方向のみ通過可能な一方向弁が設けられていることを特徴とする請求項1記載の改質装置。

【請求項4】 前記改質装置の出口側に連結された酸素除去部が設けられ、外気から前記酸素除去部の方向のみ通過可能な一方向弁が前記酸素除去部に設けられていることを特徴とする請求項1記載の改質装置。

【請求項5】 前記COシフト部の入口側および出口側に酸素除去部が設けられていることを特徴とする請求項1記載の改質装置。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の改質装置と、該改質装置によって改質された改質ガスを燃料ガスとして発電する燃料電池が設けられていることを特徴とする燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は改質装置および燃料電池システムに関する。

【0002】

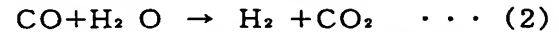
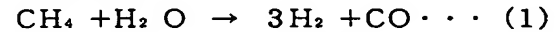
【従来の技術】 近年、炭化水素系燃料やアルコール系燃料などの改質原料から水素を主成分とする改質ガスに触媒で改質して水素燃料として利用する方法がさかんに研究されている。改質ガスを利用する有力な方法として燃料電池の開発が活発化している。燃料電池は水素と酸素を使用して電気分解の逆反応で発電する電池で、水以外の排出物がなくクリーンな発電装置として注目されている。

【0003】 燃料電池の用途として、電気自動車等の移動体用電源として使用する移動体用燃料電池、家庭や事業所で利用する定置用燃料電池などがある。移動体用燃料電池に使用する改質原料としては、メタノールやガソリンなどが研究されている。定置用燃料電池に使用する改質原料としては、天然ガスやプロパンなどが研究されている。

【0004】 ガソリン、天然ガス、プロパンなどの炭化水素系燃料の水蒸気改質法における化学反応は、一般的に改質反応、COシフト反応、CO選択酸化反応からなっている。それぞれを天然ガスの主成分であるメタンの

反応で説明する。改質反応は化学式(1)と(2)が起こる。化学式(2)によってCOがすべて反応すればCOは残らないが、実際には9～12%程度のCOが残る。

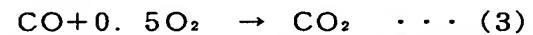
【0005】



COシフト反応は、銅-亜鉛触媒等を用いて上記化学式(2)と同じ反応でCOを低減し、水素を生成する。COシフト反応後もCOは約1%残る。燃料電池の場合、COは電極触媒の被毒物質となる。このため燃料電池に供給する改質ガス中のCO濃度を100ppm以下、望ましくは10ppm以下しなければならない。

【0006】 CO選択酸化反応において、COシフト反応後のガスに所定量の酸素を導入し、触媒により化学式(3)の反応を起こさせCOを選択的に酸化してCO濃度を低減する。

【0007】



改質反応、COシフト反応、CO選択酸化反応に用いられる触媒は、酸素に接触すると性能が低下する恐れがある。特に、COシフト反応に用いられる銅-亜鉛等のCOシフト触媒は酸化雰囲気にはさらされると著しく劣化する。

【0008】 運転停止時に改質装置の出入口をすべて遮断しても、改質装置内に改質ガス等が残ったままの状態にすると、内部に含まれている水蒸気の凝縮や改質装置の温度低下により改質装置内部が負圧になり装置外の空気が侵入する。この結果、侵入した空気中の酸素によりCOシフト触媒が劣化する。

【0009】 これを防ぐためには改質装置を負圧に耐える構造にすると同時に、真空装置レベルのシール構造としなければならず、大幅にコストアップする問題があった。この問題と解決するために、実験的なシステムでは改質装置の停止時に改質装置内部に残っている改質ガスを窒素などの不活性ガスで置換している。しかし、不活性ガスで置換して封止しても温度低下に時間がかかるので、改質装置内部が負圧になるのを防ぐために、温度が室温近くになるまで不活性ガスを続けなければならない。しかも実際のシステムにおいては窒素ポンプ等の不活性ガスポンプを設置することはスペース、保守等の関係から困難であった。

【0010】 従来技術1として、特開2000-277137号公報には、システム内で可燃性ガスを燃焼させて生成したパーシガスを不活性ガスの代わりに使用する残留ガスのパーシ方法が開示されている。

【0011】 従来技術2として、特開2000-277138号公報には、改質ガスと空気を供給し、空気中の酸素を消費させてパーシガスを生成するパーシガス生成用燃料電池を設け、そのパーシガスを不活性ガスの代わ

りに使用する燃料電池発電システムが開示されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術 1 は、通常の停止時には作動するが、停電などの不測の事態において、改質装置の補機類が停止するためパーシガスによる置換ができない問題点がある。例えば、パーシガス貯蔵タンクを備えていても停電によりバルブや制御部が停止するので、パーシガスによる置換は困難になる。

【0013】また、パーシガス生成用燃焼器、パーシガスを貯蔵するパーシガス貯蔵タンクおよびパーシガス供給を制御する制御部が必要なため、システムが大型化し、かつコストアップする問題点がある。さらに、可燃性ガスを完全燃焼させようとする酸素が残留するので、これをパーシガスとして使用すると CO シフト触媒が劣化する問題点がある。一方、酸素を完全に消費させようすると可燃性ガスが残ったり、不完全燃焼となり一酸化炭素等が生成される等の問題点がある。

【0014】従来技術 2 は、パーシガスをパーシガスタンクに貯蔵しておくことによって、システムの運転停止が緊急に行われても対処できると記載されているが、停電などの不測の事態において、改質装置の補機類が停止するためパーシガスによる置換は困難である。また、パーシガスを生成するパーシガス生成用燃料電池とその制御部が必要なため、システムが大型化し、かつコストアップする問題点がある。

【0015】本発明は上記課題を解決したもので、停電等の不測の事態において改質装置が緊急停止した場合でも CO シフト触媒の酸化劣化を防止できる改質装置および信頼性に優れた燃料電池システムを提供する。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項 1 において講じた技術的手段（以下、第 1 の技術的手段と称する。）は、改質原料から水素を生成する改質部と、水蒸気と前記改質部で生成されるガス中の一酸化炭素から水素と二酸化炭素を生成する CO シフト部が設けられた改質装置において、前記 CO シフト部に侵入しようとする外気中の酸素を前記改質装置内部に残留する水素により除去することと特徴とする改質装置である。

【0017】上記第 1 の技術的手段による効果は、以下のものである。

【0018】すなわち、CO シフト部に侵入しようとする外気中の酸素を改質装置内部に残留する水素により除去することができるので、停電等の不測の事態において改質装置が緊急停止した場合でも CO シフト触媒に酸素が侵入することを防止でき、したがって CO シフト触媒の酸化劣化を防止できる効果を有する。

【0019】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項 2 において講じた技術的手段（以下、第 2 の技

術的手段と称する。）は、前記 CO シフト部から排出されるガス中の CO を選択的に酸化する CO 選択酸化部が設けられ、外気から前記 CO 選択酸化部の方向のみ通過可能な一方向弁が前記 CO 選択酸化部に設けられていることを特徴とする請求項 1 記載の改質装置である。

【0020】上記第 2 の技術的手段による効果は、以下のものである。

【0021】すなわち、停電等の不測の事態において改質装置が緊急停止した場合、改質装置内が負圧になっても CO 選択酸化部に設けられた一方弁のみを介して外気が改質装置内に侵入し、この外気中の酸素は CO 選択酸化部に残留する水素によって水になり除去されるので、CO シフト触媒に酸素が侵入することを防止でき、したがって CO シフト触媒の酸化劣化を防止できる効果を有する。

【0022】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項 3 において講じた技術的手段（以下、第 3 の技術的手段と称する。）は、前記改質部に、外気から前記改質部の方向のみ通過可能な一方向弁が設けられていることを特徴とする請求項 1 記載の改質装置である。

【0023】上記第 3 の技術的手段による効果は、以下のものである。

【0024】すなわち、停電等の不測の事態において改質装置が緊急停止した場合、改質装置内が負圧になっても改質部に設けられた一方弁のみを介して外気が改質装置内に侵入し、この外気中の酸素は改質部に残留する水素によって水になり除去されるので、CO シフト触媒に酸素が侵入することを防止でき、したがって CO シフト触媒の酸化劣化を防止できる効果を有する。

【0025】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項 4 において講じた技術的手段（以下、第 4 の技術的手段と称する。）は、前記改質装置の出口側に連結された酸素除去部が設けられ、外気から前記酸素除去部の方向のみ通過可能な一方向弁が前記酸素除去部に設けられていることを特徴とする請求項 1 記載の改質装置である。

【0026】上記第 4 の技術的手段による効果は、以下のものである。

【0027】すなわち、停電等の不測の事態において改質装置が緊急停止した場合、改質装置内が負圧になっても改質装置の出口側に連結された酸素除去部に設けられた一方弁のみを介して外気が改質装置内に侵入し、この外気中の酸素は酸素除去部に残留する水素によって水になり除去されるので、CO シフト触媒に酸素が侵入することを防止でき、したがって CO シフト触媒の酸化劣化を防止できる効果を有する。

【0028】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項 5 において講じた技術的手段（以下、第 5 の技術的手段と称する。）は、前記 CO シフト部の入口側および出口側に酸素除去部が設けられていることを特徴と

する請求項1記載の改質装置である。

【0029】上記第5の技術的手段による効果は、以下
 のようである。

【0030】すなわち、停電等の不測の事態において改質装置が緊急停止した場合、改質装置内が負圧になって外気が改質装置内に侵入しても、この外気中の酸素はCOシフト部の入口側および出口側に設けられた酸素除去触媒によって、ここに残留する水素と反応し水になり除去されるので、COシフト触媒に酸素が侵入することを防止でき、したがってCOシフト触媒の酸化劣化を防止できる効果を有する。

【0031】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項6において講じた技術的手段（以下、第6の技術的手段と称する。）は、請求項1～5のいずれかに記載の改質装置と、該改質装置によって改質された改質ガスを燃料ガスとして発電する燃料電池が設けられていることを特徴とする燃料電池システムである。

【0032】上記第6の技術的手段による効果は、以下
 のようである。

【0033】すなわち、停電等の不測の事態において改質装置が緊急停止した場合でもCOシフト触媒の酸化劣化を防止できる改質装置が設けられているので、不測の事態が生じても改質装置の劣化を防止でき、信頼性に優れた燃料電池システムを提供できる。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明者は、改質装置内部が負圧になったときに改質装置内部に侵入してきた外気がCOシフト部に侵入する前に、改質装置およびそれに連通する管路に残留する水素を活用して外気中の酸素を除去するという技術的思想を着想した。すなわち、COシフト部に侵入しようとする外気中の酸素を改質装置内部に残留する水素により除去するものである。以下、本発明の実施例について、図面に基いて説明する。

【0035】図1は第1実施形態の燃料電池システムのシステム図である。本システム図では本発明に係わる部分を中心に図示し、他の補機類、制御部などは省略している。本燃料電池システムは、改質装置100と、この改質装置100によって改質された改質ガスを燃料ガスとして利用し発電する燃料電池200が設けられている。改質装置100は、バーナ1、改質部2、蒸発器3、熱交換器4、COシフト部5、CO選択酸化部6などから構成されている。

【0036】有底中空円筒状のバーナ1は、改質部2を加熱するために燃焼用ガス（13A：天然ガス）を燃焼させる装置である。バーナ1には燃焼用ガスと燃焼用空気を導入されるとともに、燃料電池200のアノードオフガスが導入され、燃焼される。

【0037】改質部2はバーナ1の周りに同軸的に設けられている。すなわち、改質器2は、内部にバーナ1の火炎が円筒状に形成されるように同軸的に配設された有

底中空円筒体の内壁部材21と、中空円筒体の外壁部材22と、内壁部材21と外壁部材22との間に中空円筒体の仕切部材23とからなり、内部に改質用触媒2a

（Ru触媒）が充填されている。外壁部材22の周りには同軸的に、中空円筒体の排気ガス通路部14が設けられ、その外周には熱交換パイプ7が巻かれている。

【0038】蒸発部3は、バーナ1の排気ガスによって水を蒸発させ水蒸気を生成する装置である。蒸発部3はシェル&チューブ型の熱交換器で、一方はバーナ1の排気ガスが通過し、他方はシャットバルブV1、熱交換パイプ7を介して供給された水が通過するように構成されている。

【0039】熱交換器4は、改質部2から排出されるガスの熱によってシャットバルブV2を介して供給された改質原料と蒸発部3で蒸発された水蒸気を予め加熱するための装置である。熱交換器4は対向流型のプレートフィン熱交換器で、一方は改質部2から排出されるガスが通過し、他方は改質原料と水蒸気が通過するように構成されている。熱交換器4の改質原料と水蒸気が供給される入口側にはシャットバルブV5を介して窒素が供給可能のように構成されている。改質部2から排出されたガスが配管を経由することなく熱交換器4に導入されるように、熱交換器4の入口と改質部2の出口は直結されている。

【0040】COシフト部5は円筒中空容器で形成され、COシフト触媒（Cu-Zn触媒）が充填されている。COシフト部5の入口は熱交換器4と直結され、COシフト部5の出口はCO選択酸化部6に直結されている。

【0041】CO選択酸化部6にはCO選択酸化触媒（Ru触媒）が充填され、COシフト部5からのガスが供給されるとともに、シャットバルブV3を介して空気が供給されるように構成されている。CO選択酸化部6の出口はシャットバルブV4を介して燃料電池200のアノード側と連結されている。燃料電池200のカソード側には空気が供給される。燃料電池200のアノードオフガスはバーナ1に供給される。

【0042】CO選択酸化部6の出口とシャットバルブV4の間の管路9には一方向弁8が設けられている。一方向弁8は外気から管路9の方向のみ通過可能のように設けられている。すなわち、一方向弁8は外気からCO選択酸化部6の方向のみ通過可能である。

【0043】シャットバルブV1～V5のバルブは、いずれも通電されたときだけ開となり、非通電時には自動的に閉となるノーマルクロズのバルブを使用している。

【0044】バーナ1が着火されると、バーナ1の上端より燃焼火炎が、バーナ1と改質器2の内壁21との間に形成される空間内に排出され、改質部2に充填されている改質用触媒2aを加熱する。燃焼火炎の排気ガスは

排気ガス通路部14から蒸発部3を介して外部に排出される。排気ガスは排気ガス通路部14で改質用触媒2aを加熱すると同時に、熱交換パイプ7を通過する水を予熱する。また、排気ガスは蒸発部3で熱交換パイプ7を介して供給された水を蒸発させて熱交換器4の入口側に供給する。

【0045】熱交換器4の入口側では、シャットバルブV2を介して供給される改質原料と、蒸発器3で蒸発された水蒸気が混合される。改質原料と水蒸気の混合物は熱交換器4で約500℃前後まで予熱されたのち、外壁部材22と仕切部材23で形成される改質部2の空間に供給される。供給された改質原料と水蒸気は、外壁部材22と仕切部材23の間を下方に流れ、その下端部で内壁部材21と仕切部材23の間の空間に供給されて、その空間を上方に流れて改質部2から排出される。

【0046】改質原料と水蒸気は改質部2を通過している間に改質触媒により化学式(1)と(2)の反応で水素を主成分とするガスに改質され、熱交換器4に供給される。改質部2から排出されるガスの温度が約650℃になるようにバーナ1の燃焼量が調節されている。

【0047】熱交換器4では、改質部2から供給されたガスは、改質原料と水蒸気の混合物を加熱しながら、自らは約200～250℃まで冷却されたのちCOシフト部5に供給される。このときのガス中のCO濃度は9～12%である。COシフト部5では、COシフト触媒による化学式(2)の反応によりCO濃度が約1%まで低減され、CO選択酸化部6に供給される。

【0048】CO選択酸化部6にはシャットバルブV3を介して空気が供給されており、CO選択酸化触媒による化学式(3)の反応によりCO濃度が10ppm以下に低減され、改質ガスとして管路9に排出される。改質ガスの主成分は水素で、ほかに炭酸ガス、水蒸気が含まれている。

【0049】管路9に排出された改質ガスは、燃料電池200の燃料ガスとして燃料電池200のアノード側に供給される。燃料電池200のカソード側には空気が酸化剤ガスとして供給されている。燃料電池200は、燃料ガス中の水素を使用したアノード極の電極反応と空気中の酸素を使用したカソード極の電極反応により発電する。燃料ガス中の水素はアノード極の電極反応で100%と使用されることはなく、アノードオフガス中に水素が含まれている。アノードオフガスはバーナ1に供給され燃焼される。

【0050】燃料電池システムを停止するときは、図示しない制御装置によりバーナ1に供給されている燃焼用ガスと燃焼用空気が遮断され、燃焼が停止されるとともに、シャットバルブV1～V3を遮断する。同時にシャットバルブV5(運転時は常に閉状態)を開けて窒素ガスを改質装置100内に導入し窒素パージする。予め決められた所定時間経過後、シャットバルブV4とV5が

遮断される。

【0051】このときの所定時間は、改質装置100内部とくにCOシフト部5の温度が十分冷却されるまでの時間で決められている。なお、窒素パージの時間は、予め決められた時間でなく、COシフト部5の温度を検出することにより決めてもよい。COシフト部5の温度の検出は、直接検出せずに改質装置100内部の他の部分の温度から推算してもよい。

【0052】停電等の不測の事態において燃料電池システムを緊急停止した場合、シャットバルブV1～V5への電力供給がカットされ、シャットバルブV1～V5は自動的に遮断される。これにより、改質装置100は外部と完全に遮断された状態となり、内部には改質されたガス(主成分：水素)が残留した状態になっている。

【0053】改質装置100内部は、温度低下や水蒸気の凝縮により負圧になる。改質装置100内部が負圧になると、一方弁8から空気(外気)が微量づつ管路9を介してCO選択酸化部6に入ってくる。CO選択酸化部6に入ってきた空気中の酸素は、CO選択酸化触媒により内部に残留されているガス中の水素と反応し水になり除去された後、COシフト部5に拡散していく。COシフト部5に拡散されたガス中には酸素が存在しないので、COシフト触媒の酸化劣化を防止できる。

【0054】改質装置100内部が負圧になった場合、外気は一方弁8から優先的に改質装置100内部に侵入するので、改質装置100の他の部分から侵入することはない。したがって、停電等の不測の事態において改質装置100が緊急停止した場合、改質装置100内が負圧になってもCO選択酸化部6の出口側に設けられた一方弁のみを介して外気が改質装置100内に侵入し、この外気中の酸素はCO選択酸化部6に残留する水素によって水になり除去されるので、COシフト触媒の酸化劣化を防止できる。本燃料電池システム、停電等の不測の事態において燃料電池システムが緊急停止した場合でもCOシフト触媒の酸化劣化を防止できる改質装置100が設けられているので、信頼性に優れたシステムである。

【0055】なお、本実施形態において、一方弁8はCO選択酸化部6の出口側の管路9に設けられているが、シャットバルブV3を介してCO選択酸化部6に空気を供給する管路に設けたり、CO選択酸化部6に直接連結して設けてもよい。CO選択酸化部6の出口側の管路9に一方弁8を設ければ、一方弁8から侵入した外気がCO選択酸化部6内で長い経路を通過してCOシフト部5に拡散されていくので、侵入した外気中の酸素を確実に除去できる。

【0056】図2は第2実施形態の燃料電池システムのシステム図である。本システム図では第1実施形態と同じ部位には同じ符号を付けるとともに説明は省略する。また本システム図でも第1実施形態と同様に、本発明に

係わる部分を中心に図示し、他の補機類、制御部などは省略している。

【0057】第2実施形態では、シャットバルブV2と熱交換器4を結ぶ管路に一方弁11が設けられている。一方向弁11は外気から熱交換器4の方向のみ通過可能のように設けられている。すなわち、一方向弁11は外気から改質部2の方向のみ通過可能である。

【0058】燃料電池システムを正常に停止するとき、第1実施形態と同様に行う。停電等の不測の事態において燃料電池システムを緊急停止する場合も、第1実施形態と同様に燃焼が停止されるとともに、シャットバルブV1～V4を遮断する。これにより、改質装置100は外部と完全に遮断された状態となり、内部には改質されたガス（主成分：水素）が残留した状態になっている。

【0059】改質装置100内部は、温度低下や水蒸気の凝縮により負圧になる。改質装置100内部が負圧になると、一方弁11から空気（外気）が微量づつ熱交換器4を介して改質部2に入ってくる。改質部2に入ってきた空気中の酸素は、改質触媒により内部に残留されているガス中の水素と反応し水になり除去された後、熱交換器4を介してCOシフト部5に拡散していく。COシフト部5に拡散されたガス中には酸素が存在しないので、COシフト触媒の酸化劣化を防止できる。

【0060】改質装置100内部が負圧になった場合、外気は一方弁11から優先的に改質装置100内部に侵入するので、改質装置100の他の部分から侵入することはない。したがって、停電等の不測の事態において改質装置100が緊急停止した場合、改質装置100内が負圧になっても改質部2の入口側に設けられた一方弁のみを介して外気が改質装置100内に侵入し、この外気中の酸素は改質部2に残留する水素によって水になり除去されるので、COシフト触媒の酸化劣化を防止できる。本燃料電池システム、停電等の不測の事態において燃料電池システムが緊急停止した場合でもCOシフト触媒の酸化劣化を防止できる改質装置100が設けられているので、信頼性に優れたシステムである。

【0061】なお、本実施形態において、一方弁11はシャットバルブV2と熱交換器4を結ぶ管路に設けられているが、熱交換器4と改質部2を結ぶ管路に設けたり、改質部2に直接連結して設けてもよい。シャットバルブV2と熱交換器4を結ぶ管路や熱交換器4と改質部2を結ぶ管路に一方弁11を設ければ、一方弁11から侵入した外気が改質部2内で長い経路を通過してCOシフト部5に拡散されていくので、侵入した外気中の酸素を確実に除去できる。

【0062】図3は第3実施形態の燃料電池システムのシステム図である。本システム図では第1実施形態と同じ部位には同じ符号を付けるとともに説明は省略する。また本システム図でも第1実施形態と同様に、本発明に

係わる部分を中心に図示し、他の補機類、制御部などは省略している。

【0063】第3実施形態では、管路9に酸素除去部12が設けられ、この酸素除去部12に一方弁13が設けられている。一方弁13は外気から酸素除去部12の方向のみ通過可能のように設けられている。図4は第3実施形態の酸素除去部12の断面図である。酸素除去部12は、円筒状の外套部12aの内部に設けられ、酸素除去触媒（Pt触媒）が充填されている触媒層部12

b、外套部12aの一方端に設けられた入口部12cおよび外套部12aの他方端に設けられた出口部12dから構成されている。入口部12cは一方弁13に連結され、出口部12dは管路9に連結されている。出口部12dは両端開放中空円筒で形成されているが、入口部12cは有底中空円筒で形成されている。入口部12cの触媒層部12b側が有底になっており、その近くの側面に直径0.2mmの小径穴12eが2個設けられている。この構造により、急激な外気の流入を防止している。

【0064】燃料電池システムを正常に停止するとき、第1実施形態と同様に行う。停電等の不測の事態において燃料電池システムを緊急停止する場合も、第1実施形態と同様に燃焼が停止されるとともに、シャットバルブV1～V4を遮断する。これにより、改質装置100は外部と完全に遮断された状態となり、内部には改質されたガス（主成分：水素）が残留した状態になっている。酸素除去部12内の改質装置100から排出された改質ガスで充填された状態になっている。

【0065】改質装置100内部は、温度低下や水蒸気の凝縮により負圧になる。改質装置100内部が負圧になると、一方弁13から空気（外気）が微量づつ酸素除去部12に入ってくる。酸素除去部12に入ってきた空気中の酸素は、酸素除去部12の内部に充填されている酸素除去触媒により内部に残留されているガス中の水素と反応し水になり除去された後、管路9、CO選択酸化部6を介してCOシフト部5に拡散していく。COシフト部5に拡散されたガス中には酸素が存在しないので、COシフト触媒の酸化劣化を防止できる。水素の拡散係数は、酸素の拡散係数より大きいので、拡散だけを考えて場合、水素が残留している限り酸素が水素領域に侵入することはない。この作用は他の実施形態でも同様に作用する。

【0066】改質装置100内部が負圧になった場合、外気は一方弁13から優先的に改質装置100内部に侵入するので、改質装置100の他の部分から侵入することはない。したがって、停電等の不測の事態において改質装置100が緊急停止した場合、改質装置100内が負圧になっても、改質装置100の出口側に連結された酸素除去部12に設けられた一方弁13のみを介して外気が改質装置100内に侵入し、この外気中の酸素は酸

素除去部12に残留する水素によって水になり除去されるので、COシフト触媒の酸化劣化を防止できる。本燃料電池システム、停電等の不測の事態において燃料電池システムが緊急停止した場合でもCOシフト触媒の酸化劣化を防止できる改質装置100が設けられているので、信頼性に優れたシステムである。

【0067】本実施形態では、万一、酸素除去部12で酸素が完全に除去できなくても、CO選択酸化部6において第1実施形態と同様に外気中の酸素がCO選択酸化部6に残留する水素と反応して除去される。なお、本実施形態において、酸素除去部12はCO選択酸化部6の出口側の管路9に設けられているが、CO選択酸化部6に直接連結して設けてもよい。

【0068】図5は第4実施形態の燃料電池システムのシステム図である。本システム図では第1実施形態と同じ部位には同じ符号を付けるとともに説明は省略する。また本システム図でも第1実施形態と同様に、本発明に係わる部分を中心に図示し、他の補機類、制御部などは省略している。

【0069】第4実施形態では、COシフト部5の入口側に酸素除去部15が設けられ、COシフト部5の出口側に酸素除去部16が設けられている。COシフト部5は円筒中空容器で形成されており、酸素除去部15、16はCOシフト部5と同じ直径を有する円盤状で、それぞれCOシフト部5の入口側、出口側の全面にわたるように、すなわち酸素除去部15、16を通過することなしにはガスが侵入できないように設けられている。COシフト部5と酸素除去部15または酸素除去部16の接合部はガスケットでシールされている。酸素除去部15、16には酸素除去触媒（Pt触媒）が充填されている。

【0070】燃料電池システムを正常に停止するときは、第1実施形態と同様に行う。停電等の不測の事態において燃料電池システムを緊急停止する場合も、第1実施形態と同様に燃焼が停止されるとともに、シャットバルブV1～V4を遮断する。これにより、改質装置100は外部と完全に遮断された状態となり、内部には改質されたガス（主成分：水素）が残留した状態になっている。

【0071】改質装置100内部は、温度低下や水蒸気の凝縮により負圧になる。改質装置100内部が負圧になると、改質装置100の各部の結合部分等から空気

（外気）が微量づつ改質装置100内部に入ってくる。改質装置100内部に入ってきた空気中は徐々に酸素除去部15または酸素除去部16に拡散していく。酸素除去部15または酸素除去部16に侵入してきた空気中の酸素は、酸素除去触媒により内部に残留されているガス中の水素と反応し水になり除去された後、COシフト部5に拡散していく。COシフト部5に拡散されたガス中には酸素が存在しないので、COシフト触媒の酸化劣

化を防止できる。

【0072】したがって、停電等の不測の事態において改質装置100が緊急停止した場合、改質装置100内が負圧になって外気が改質装置100内に侵入しても、この外気中の酸素はCOシフト部5の入口側および出口側に設けられた酸素除去部15、16中の酸素除去触媒によって、ここに残留する水素と反応し水になり除去されるので、COシフト触媒の酸化劣化を防止できる。本燃料電池システム、停電等の不測の事態において燃料電池システムが緊急停止した場合でもCOシフト触媒の酸化劣化を防止できる改質装置100が設けられているので、信頼性に優れたシステムである。

【0073】なお、COシフト部5と酸素除去部15または酸素除去部16の接合部はガスケットでシールしているが、COシフト部5、酸素除去部15、酸素除去部16を一つの中空円筒の中に形成してもよい。シールする構造では製造が容易で、かつ保守性に優れている。一つの中空円筒の場合はCOシフト部5と酸素除去部15または酸素除去部16の間から外気が侵入する恐れが全くない。

【0074】第1～4実施形態では、改質触媒としてRu触媒を、COシフト触媒としてCu-Zn触媒を、CO選択酸化触媒としてPt触媒を、酸素除去触媒としてPt触媒を使用しているが、特に限定されず、それぞれの機能を奏するものを適宜利用できる。例えば、改質触媒としてRh触媒、Ni合金触媒などが、COシフト触媒としてNi合金触媒が、CO選択酸化触媒としてRu触媒、Pt触媒などが、酸素除去触媒としてPd触媒、Rh触媒、Ru触媒などが利用できる。

【0075】また、第1～4実施形態で示した改質装置の具体的な構造だけでなく、本発明の技術的思想を実現できる改質装置および燃料電池システムには、すべて利用可能である。例えば、改質部、COシフト部、CO選択酸化部が直結していない構造にも利用できる。また、COシフト部でCOが十分低減できたり、燃料電池の耐被毒性が向上した場合には、第1実施形態を除いて、CO選択酸化部が存在しない構造にも利用できる。

【0076】

【発明の効果】以上のように、本発明は、改質原料から水素を生成する改質部と、水蒸気と前記改質部で生成されるガス中の一酸化炭素から水素と二酸化炭素を生成するCOシフト部が設けられた改質装置において、前記COシフト部に侵入しようとする外気中の酸素を前記改質装置内部に残留する水素により除去することを特徴とする改質装置およびこの改質装置と、該改質装置によって改質された改質ガスを燃料ガスとして発電する燃料電池が設けられていることを特徴とする燃料電池システムであるので、停電等の不測の事態において改質装置が緊急停止した場合でもCOシフト触媒の酸化劣化を防止でき、信頼性に優れた改質装置および燃料電池システムを

提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 第1実施形態の燃料電池システムのシステム図。

【図2】 第2実施形態の燃料電池システムのシステム図。

【図3】 第3実施形態の燃料電池システムのシステム図。

【図4】 第3実施形態の酸素除去部の断面図。

【図5】 第4実施形態の燃料電池システムのシステム

図。

【符号の説明】

2…改質部

5…COシフト部

6…CO選択酸化部

8、11、13…一方向弁

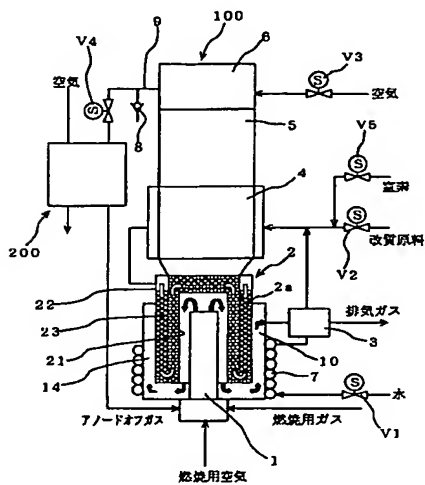
12、15、16…酸素除去部

100…改質装置

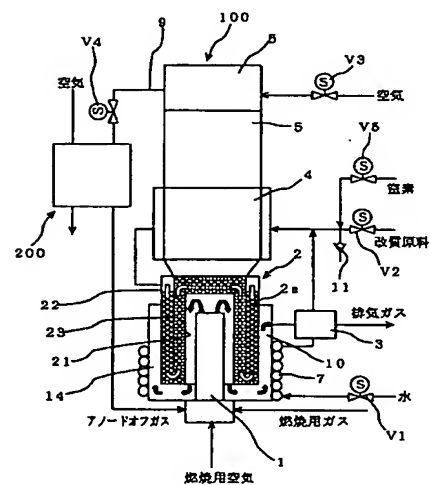
200…燃料電池

10

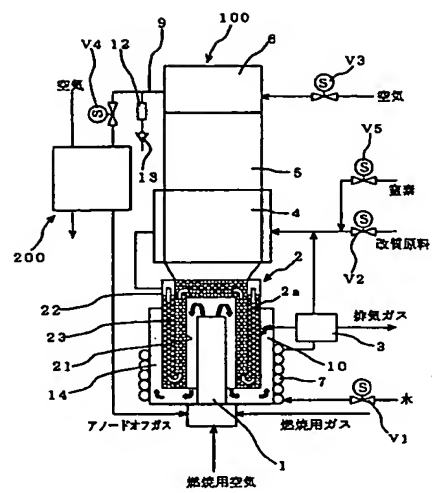
【図1】



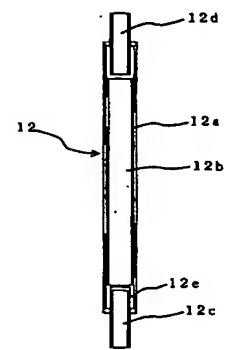
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

